

WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
ACCESSION NUMBER: 1984-143555 [23] WPIDS Full-text  
DOC. NO. CPI: C1984-060761  
TITLE: Hydroxyethyl cellulose aq. soln. prepn. - involves  
forming alkali cellulose and reacting with ethylene oxide  
in presence of surfactant.  
DERWENT CLASS: A11  
PATENT ASSIGNEE(S): (DAIL) DAICEL CHEM IND LTD  
COUNTRY COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
JP 59075902	A	19840428	(198423)*		4
JP 01038403	B	19890814	(198936)		

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 59075902	A	JP 1982-185736	19821022 <--

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1982-185736 19821022

AB JP 59075902 A UPAB: 19930925  
Hydroxyethyl cellulose is prepared by adding alkali to cellulose raw materials in the medium of organic solvent and water in the presence of surfactant to form alkali cellulose, and then reacting the alkali cellulose with ethylene oxide in the presence of surfactant.

Alkali is Na, K, or Li hydroxide. Organic solvent is isopropyl alcohol, or tert-butyl alcohol. Medium of the organic solvent and water is 5-15 times in weight w.r.t. cellulose materials. Weight ratio of water/cellulose is 1.5-3.0, and that of alkali/cellulose 0.25-0.50. Rate of addition of surfactant is 0.1-10 weight%, pref. 0.2-1 weight%. Alkali cellulose is prepared at 10-40 deg.C for 30-200 min. Hydroxyethylation is conducted by addition of 0.8-1.2 pts. weight of ethylene oxide w.r.t. 1 pt. weight of cellulose and reaction at 30-80 deg.C for 1-4 hrs. The surfactant is e.g. polyoxyethylene lauryl ether Na sulphate, polyoxyethylene nonylphenol Na sulphate and polyoxyethylene octylphenyl ether.

Aqueous solution of the hydroxyethyl cellulose has improved transparency. 0/0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平1-38403

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)8月14日

C 08 B 11/08

6779-4C

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ヒドロキシエチルセルロースの製造法

⑯ 特 願 昭57-185736

⑰ 公 開 昭59-75902

⑱ 出 願 昭57(1982)10月22日

⑲ 昭59(1984)4月28日

⑳ 発 明 者 重 松 昭 兵庫県姫路市勝原区官田358-12

㉑ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 古 谷 肇

審 査 官 近 藤 兼 敏

1

2

## ㉓ 特許請求の範囲

1 セルロース原料を有機溶剤と水からなる媒体中スラリー状態にてアルカリを作用させてアルカリセルロースを生成させ、引続き該アルカリセルロースに酸化エチレンを反応させることよりなるヒドロキシエチルセルロースの製造法において、アルカリセルロース生成反応およびヒドロキシエチル化反応を界面活性剤の存在下に行うことを特徴とするヒドロキシエチルセルロースの製造法。

## 発明の詳細な説明

本発明は水溶性のヒドロキシエチルセルロースを製造する方法に係り、さらに詳しくはセルロース原料を有機溶剤と水からなる媒体中スラリー状態にてアルカリを作用させてアルカリセルロースを生成させる際に界面活性剤を添加して行ない、引続き界面活性剤の存在下に酸化エチレンを反応させることにより、製品の水溶液の透視度の著しく改善されたヒドロキシエチルセルロースを与える製造法に関するものである。

一般にヒドロキシエチルセルロースの製造は、20 イソプロピルアルコール(IPA)、第三ブチルアルコール(TBA)などの低級脂肪族アルコール、水、アルカリの混合液中スラリー状態にてセルロース原料をアルカリと反応せしめてアルカリセルロースとすることにより開始される。このアルカリセルロースが生成される過程での溶液相の状態は、これら低級脂肪族アルコールとアルカリ水溶液とが互に相溶しないため、二層に分離したまま

でセルロース原料と反応せしめられることになり、セルロースに対するアルカリの均一な浸透は必ずしも順調には進行しない。さらに引続き行われる酸化エチレンとの反応においても同様に不均一な系で反応が進むため、従来技術では最終製品の重要な性質である水溶液の濁度および浮遊物の減少に限界があり、透視度の優れたものが得にくい欠点を有していた。

本発明者は、ヒドロキシエチルセルロースの水20 溶液の溶解特性が著しく改良されたヒドロキシエチルセルロースの製造法について鋭意研究した結果、アルカリセルロースを生成させる際に界面活性剤を添加してセルロースへのアルカリの浸透性を高め、引続き界面活性剤の存在下においてアルカリセルロースと酸化エチレンを反応させることにより目的を達成できることを見出した。

本発明に使用する原料セルロースは、通常化学反応に用いられる木材パルプ、リンターなど何れでもよい。また原料セルロースは反応に先立ち粉砕機により容易にそのスラリーが攪拌できる程度の大きさに粉砕しておくのが望ましい。また、使用するアルカリは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの何れでもよいが、工業的には水酸化ナトリウムが通常用いられる。

25 本発明の実施に当つての好ましい反応仕込組成及び操作条件としては、分散媒であるイソプロピルアルコール(IPA)、第三ブチルアルコール(TBA)などの有機溶剤と水の合計重量がセルロ

ースに対して5~15倍のスラリー系に於て、水／セルロースの重量比が1.5~3.0の範囲、アルカリ／セルロースの重量比が0.25~0.50の範囲において、界面活性剤が有機溶剤と水の合計重量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.2~1重量%添加され、反応温度10~40℃において30~200分攪拌混合してアルカリセルロースを製造する。引続きセルロース1部に対し0.8~1.2部の酸化エチレンを加え、反応温度30~80℃において1~4時間反応させればよい。

本発明に使用する界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアニオン性、ノニオン性、及びカチオン性界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

界面活性剤の添加方法は、有機溶剤と水の混合液中に界面活性剤を添加後、セルロースを攪拌分散させたのちアルカリ水溶液を滴下する方法、有機溶剤と水の混合液にあらかじめセルロースを攪拌分散させておき、界面活性剤を溶解したアルカリ水溶液を滴下する方法、又は有機溶剤、水、界面活性剤及びアルカリの混合液中にセルロースを攪拌下に分散させる方法の何れもが採用できる。

以下実施例及び比較例によつて本発明を説明する。部は重量部を表わす。

#### 比較例

攪拌装置付の1ℓセパラブルフラスコに第三ブチルアルコール12.8部と12.7%水酸化ナトリウム水溶液2.5部を加えて混合し、これにリンター1部を加えて、攪拌下に20℃で60分間アルセル化反応を行つた。ついで酸化エチレン0.95部を加え10分混合し、その後50~75℃で3時間ヒドロキシエチル化反応を行つた。反応物を酢酸で中和した後、反応生成物を濾過し、メタノール／アセトン混合液で2回洗浄後濾別し乾燥した。得られたヒドロキシエチルセルロースの1%水溶液の粘度は3600cps、JIS法 (K0102) より測定した透視度は140mmであつた。

#### 実施例 1

攪拌装置付の1ℓフラスコに第三ブタノール (94.6重量%濃度、残部水) 13.6部とポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (オキシエチレンモル数  $n=20$ ) を0.045部加え、これにあらかじめ粉碎したリンター1部を加えてよく混合した。これに18.3%水酸化ナトリウム水溶液1.75部を約10分で滴下した。界面活性剤の溶剤と水の合計量に対する添加量は0.3重量%である。60分間攪拌を続けてアルカリセルロースとし、ついで50~75℃で3時間かけて酸化エチレン0.95部を反応させた後、比較例の方法で後処理を行つた。得られたヒドロキシエチルセルロースの1%水溶液の粘度は3300cpsであり、JIS法で測定した透視度は440mmであつて、比較例で得られたものに比べ透視度が著しく改善された。

#### 実施例 2

界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (オキシエチレンモル数  $n=50$ ) を0.045部使用したほかは実施例1と同様にしてヒドロキシエチルセルロースの製造を行なつた。得られたヒドロキシエチルセルロースの1%水溶液の粘度は3560cpsであり、透視度が520mmであつて、比較例で得られたものに比し著しく透明であつた。

#### 実施例 3

第三ブチルアルコール (94.6重量%濃度、残部水) 13.6部に細粉化したリンター1部を加えてよく攪拌する。これにポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル硫酸ナトリウム0.015部を含む18.6%水酸化ナトリウム水溶液1.74部を60分かけて滴下してアルカリセルロースとし、ついで酸化エチレン0.98部を加え50~75℃で3時間反応を行ない、比較例の方法で後処理した。界面活性剤の溶媒と水に対する添加量は0.1重量%である。得られた製品の1%水溶液の粘度は3900cpsで、JIS法による透視度は400mmであつた。比較例に比し著しく透視度の改善されたヒドロキシエチルセルロースが得られた。

#### 実施例 4~11

実施例1に示した方法に於て界面活性剤として表-1に示した各種の界面活性剤を使用した以外は同様にしてヒドロキシエチルセルロースを製造した。その結果は表-1に示す通りで、得られた

製品の1%水溶液の性状は比較例で得られたものと比較して極めて優れた澄清性を示した。

表 - 1

実施 例番 号	界面活性剤	構 造 式	n	添加量* (%)	製 品 性 状	
					1%粘度 (cps)	透視度 (mm)
4	ポリオキシ エチレンラ ウリル硫酸 ナトリウム	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$	3	0.3	4000	340
5	〃	〃	4.5	0.2	2400	340
6	〃	〃	4.5	0.3	3900	600以上
7	〃	〃	20	0.3	3300	440
8	ポリオキシ エチレンノ ニルフェノ ール硫酸ナ トリウム	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$	3	0.2	3500	410
9	〃	〃	20	0.3	3000	340
10	〃	〃	75	0.3	3600	390
11	ポリオキシ エチレンオ クチルフエ ノールエー テル	$C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_5H$	9	0.3	2800	270

\* (溶剤+水)に対する重量%